



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11) Veröffentlichungsnummer:

0 209 763
A1

12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21) Anmeldenummer: 86108916.7

51) Int. Cl.: C 07 D 265/30
A 01 N 43/84

22) Anmeldetag: 01.07.86

30) Priorität: 05.07.85 DD 278323
05.07.85 DD 278325

43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.01.87 Patentblatt 87/5

64) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

71) Anmelder: Institut für Pflanzenschutzforschung
Kleinmachnow der A.d.L. der DDR
Stehnsdorfer Damm 81
DDR-1532 Kleinmachnow(DD)

72) Erfinder: Banaslik, Lothar, Dr.
Albert-Klink-Strasse 24
DDR-1500 Potsdam(DD)

72) Erfinder: Leuner, Brita, Dr.
Karl-Marx-Strasse 123
DDR-1532 Kleinmachnow(DD)

72) Erfinder: Lyr, Horst, Prof. Dr.
Georg-Herwegh-Strasse 8
DDR-1300 Eberswalde(DD)

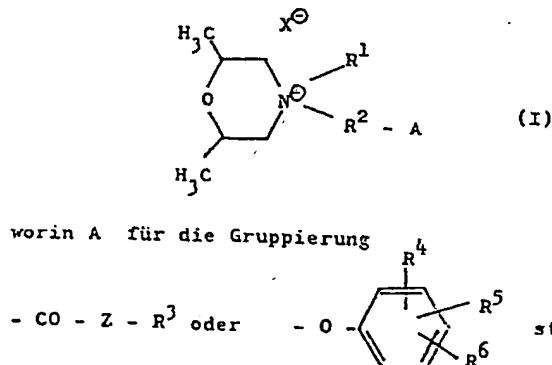
72) Erfinder: Nega, Eva
Johannes-Kepler-Platz 4
DDR-1502 Potsdam-Babelsberg(DD)

72) Erfinder: Sunkel, Marianne
Galileistrasse 83
DDR-1502 Potsdam-Babelsberg(DD)

74) Vertreter: Waldman, Ralph David
Schering Agrochemicals Limited Industrial Property
Department Chesterford Park Research Station
Saffron Walden Essex CB10 1XL(GB)

54) Morphinio-carbonsäureester- und Morphinio-alkylphenylethersalze, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre
Verwendung als Fungizide.

57) Es werden neue N-Alkyl-2,6-dimethylmorphinio-
carbonsäureester- und N-Alkyl-2,6-dimethylmorphinio-
alkyl-phenylether-Salze der allgemeinen Formel I



in der R^1 Alkyl mit 6 bis 20 C-Atomen, R^2 Alkylen mit 1 bis 6 C-Atomen, R^3 Alkyl, substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, substituiertes Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Aryl, substituiertes Aryl, Aryl-nieder-alkyl, substituiertes Aryl-nieder-alkyl, Z-Sauerstoff oder Schwefel R^4 , R^5 und R^6 unabhängig voneinander gleich oder verschieden Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy, Acyl, Halogen, Halogen-alkyl, Cycloalkyl, Aryl-nieder-alkyl, Aryl, Nitro, Cyano, Thiocyanato, NHCOR' , COOR' und/or $\text{CONR}'\text{R}''$ und X' das Anion einer Säure bedeuten, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Fungizide zur Bekämpfung von pilzlichen Schaderregern in der Landwirtschaft und im Gartenbau beschrieben. Zusätzlich besitzen diese Verbindungen auch pflanzenwachstumsregulierende Eigenschaften.

EP 0 209 763 A1

0209763

Die Erfindung betrifft neue N-Alkyl-2,6-dimethylmorpholinio-carbonsäureester- und N-Alkyl-2,6-dimethylmorpholinio-alkyl-phenoxyether-Salze, ihre Herstellung und ihre Verwendung als fungizide Mittel in der Landwirtschaft und im Gartenbau mit zusätzlichen pflanzenwachstumsregulierenden Eigenschaften.

Es ist bekannt, N-Alkylmorpholine und ihre Salze sowie ihre Molekül- und Additionsverbindungen als Fungizide zu verwenden (DE-PS 1 164 152, DE-PS 1 173 722, DE-PS 24 61 513).

Bekannt ist ferner, daß quaternäre Ammoniumverbindungen von langkettigen N-Alkyl-2,6-dimethylmorpholinen mit niederen Alkyl-, Alkenyl-, Alkoxyalkyl- oder Aralkyl-Substituenten fungizid wirksam sind (DE-PS 1 167 588; Angewandte Chemie 77 (1965), S. 327-333). Ferner sind Mittel bekannt, die substituierte N-Benzyl- oder Alkoxyethyl-2,6-dimethylmorpholinium-Salze als Wirkstoffe zur Bekämpfung von pilzlichen Schaderregern enthalten (DD 134 037, DD 134 474, DD 140 403). Es ist weiterhin bekannt, daß Salze von Morpholino-carbonsäureestern mit langkettigen Alkansulfon- oder Alkancarbon-säuren fungizide Eigenschaften aufweisen (DD 201 371).

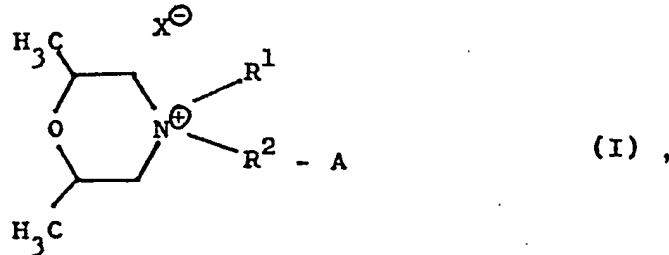
Es ist weiterhin bekannt, daß Morpholinoalkyl-alkylether, -4-alkylcyclohexylether und -4-alkylarylether fungizide Eigenschaften aufweisen (DE-PS 1 190 724; Angewandte Chemie 77 (1965), S. 327-333; Angewandte Chemie 92 (1980), S. 176-181).

Ferner ist bereits bekannt, 2,3-Dihydro-6-methyl-5-phenylarbamoyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid (Oxycarboxin), N,N'-Bis-(1-formamido-2,2,2-trichlorethyl-piperazin (Triforine) oder Zink-ethylen-bis-dithiocarbamat (Zineb) als Wirkstoffe in fungiziden Mitteln zur Bekämpfung von pilzlichen Pflanzenkrankheiten zu verwenden (The Pesticide Manual, British Crop Protection Council; London, 1984).

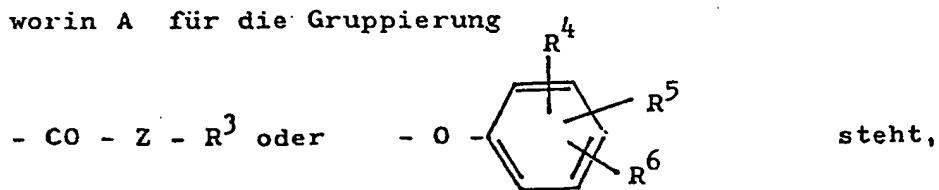
Die Wirkung der genannten Verbindungen ist jedoch in bestimmten Indikationsbereichen, insbesondere bei niedrigen Aufwandmengen und -konzentrationen, nicht immer voll befriedigend. Außerdem zeigen sie eine recht hohe Selektivität gegenüber bestimmten Arten von pilzlichen Schaderregern, wodurch eine breite Anwendung dieser Mittel stark eingeschränkt wird. Nachteilig ist weiterhin, daß die Pflanzenverträglichkeit dieser Verbindungen in vielen Fällen nicht ausreichend ist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue N-Alkyl-dimethylmorpholinio-carbonsäureester-Salze und diese enthaltende fungizide Mittel mit guter Wirksamkeit und breitem Wirkungsspektrum sowie einer möglichst hohen Pflanzenverträglichkeit und zusätzlichen pflanzenwachstumsregulierenden Eigenschaften bereitzustellen.

Zur Lösung dieser Aufgabe werden Verbindungen vorgeschlagen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie mindestens ein N-Alkyl-2,6-dimethylmorpholinio-carbonsäureester- oder N-Alkyl-2,6-dimethylmorpholinio-alkylphenylether-Salz der allgemeinen Formel I,



worin A für die Gruppierung



in der

R^1 geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 6 bis 20 C-Atomen,
 R^2 geradkettiges oder verzweigtes Alkylen mit 1 bis 6 C-Atomen,
 R^3 geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 20 C-Atomen,
 ein durch Halogen, Hydroxy, Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen,
 Dialkylamino mit 2 bis 16 C-Atomen, Nitro und/oder Cyano substituiertes geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen,
 ein gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkenyl mit 2 bis 6 C-Atomen,
 Alkinyl mit 3 bis 6 C-Atomen,
 Cycloalkyl mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei der Cycloalkylrest gegebenenfalls durch ein oder mehrere Alkylreste mit 1 bis 7 C-Atomen substituierte sein kann,
 Cycloalkylalkyl mit 4 bis 10 C-Atomen,
 Aryl, welches einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen, Aryl-nieder-alkyl mit 7 bis 12 C-Atomen, Acyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Halogen, Aryl, Nitro und/oder Cyano substituiert sein kann,
 Aryl-nieder-alkyl mit 7 bis 12 C-Atomen, welches einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen, Halogen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Nitro und/oder Cyano substituiert sein kann,
 R^4 , R^5 und R^6 unabhängig voneinander gleich oder verschieden Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen, Acyl mit 1 bis 4 C-Atomen Halogen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Cycloalkyl mit 3 bis 7 C-Atomen, Aryl-nieder-alkyl mit 7 bis 12 C-Atomen, Aryl, Nitro, Cyano, Thiocyanato, $NHCOR'$, $COOR'$ und/oder $CONR'R''$, wobei R' und R'' unabhängig voneinander für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, Aryl oder Aryl-nieder-alkyl mit 7 bis 12 C-Atomen steht,

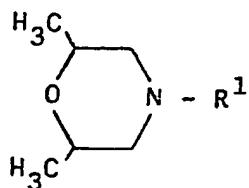
z Sauerstoff oder Schwefel und

x^{\ominus} das Anion einer nicht phytotoxischen Säure bedeuten, neben den üblichen Lösungsmitteln, Trägerstoffen und/oder Formulierungshilfsstoffen enthalten.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können in zwei verschiedenen geometrischen Strukturen als N-Alkyl-2,6-cis-dimethylmorpholinio-carbonsäureester- und N-Alkyl-2,6-cis-dimethylmorpholinio-alkyl-phenylether-Salz bzw. N-Alkyl-2,6-trans-dimethylmorpholinio-carbonsäureester- und N-Alkyl-2,6-trans-dimethylmorpholinio-alkyl-phenylether-Salz oder als die jeweiligen Gemische dieser beiden Isomeren vorliegen. Für die fungizide Anwendung kann man sowohl das Isomerengemisch, wie es bei der Synthese anfällt, als auch die einzelnen Isomeren verwenden.

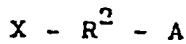
Überraschenderweise wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen N-Alkyl-2,6-dimethylmorpholinio-carbonsäureester- und N-Alkyl-2,6-dimethylmorpholinio-alkyl-phenylether-Salze der allgemeinen Formel I eine starke fungizide Wirksamkeit und ein breites Wirkungsspektrum besitzen und sich insbesondere zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen an Kulturpflanzen und pflanzlichen Vorratsgütern eignen. Die Wirkstoffe zeigen eine gute Pflanzenverträglichkeit bei den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten erforderlichen Aufwandmengen. Zusätzlich können die erfindungsgemäßen Verbindungen mit ihren wachstumsregulierenden Eigenschaften Kulturpflanzen in gewünschter Weise positiv beeinflussen.

Die N-Alkyl-2,6-dimethylmorpholinio-carbonsäureester- und N-Alkyl-2,6-dimethylmorpholinio-alkyl-phenylether-Salze der allgemeinen Formel I werden erhalten, indem man ein N-Alkyl-2,6-dimethylmorpholin der Formel II,



(II)

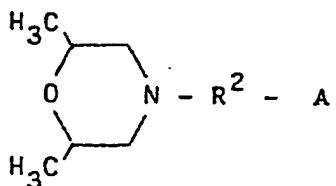
worin R¹ die in der allgemeinen Formel I angegebene Bedeutung besitzt,
mit einer Verbindung der Formel III,



(III)

worin R² und A die in der allgemeinen Formel I angegebene Bedeutung besitzen und X für Halogen steht,
umgesetzt

oder alternativ einen 2,6-Dimethylmorpholinio-carbonsäureester oder 2,6-Dimethylmorpholinio-alkyl-phenylether der Formel IV,



(IV)

worin R² und A die in der allgemeinen Formel I angegebene Bedeutung besitzen,

mit einer Verbindung der Formel V,

$R^1 - X$

(v)

worin R^1 die in der allgemeinen Formel I angegebene Bedeutung besitzt und X für Halogen steht,
umsetzt.

N-Alkyl-2,6-dimethylmorpholine der Formel II sind z.B. n-Decyl-, n-Dodecyl-, n-Tridecyl-, iso-Tridecyl-, 1,5,9-Trimethyldecyl-, n-Pentadecyl- oder n-Didecyl-2,6-dimethylmorpholin.

Halogencarbonsäureester der Formel III sind beispielsweise Chloressigsäure- C_1-C_{20} -alkylester, Chloressigsäure-4-chlorbutylester, Chloressigsäure-4-hydroxybutylester, Chloressigsäure-2-ethoxyethyl-ester, Chloressigsäure-2-cyanoethylester, Chloressigsäure-2-nitroethylester, Chloressigsäure-cyclohexylester, 2-Brompropionsäure-methylester, 2-Brompropionsäure-allylester, 2-Brompropionsäure-1-naphthylester, Chloressigsäure-phenylester, Thiol-chloressigsäure-phenylester, 2-Brombuttersäuremethylester, 2-Bromcapronsäure-benzylester, Chloressigsäure-4-chlorphenylester, Chloressigsäure-4-tert.-butylphenylester, Chloressigsäure-3,4-dichlorphenylester, Chloressigsäure-2,6-dimethylphenylester, Chloressigsäure-2,6-dibrom-4-nitrophenylester, Chloressigsäure-2,6-dibrom-4-cyanophenylester, Chloressigsäure-2,6-dichlorbenzylester, Chloressigsäure-4-cyanobenzylester, Chloressigsäure-4-nitrophenylester oder das Chloracetat-Anion.

Halogenalkyl-phenylether der Formel III sind beispielsweise 2-Bromethyl-phenylether, 2-Chlorethyl-4-tert.-butylphenylether, 2-Bromethyl-4-nitrophenylether, 2-Bromethyl-4-cyanophenylether, 2-Bromethyl-2,6-dichlorphenylether, 2-Bromethyl-3,4-dichlorphenylether, 2-Bromethyl-2,6-dichlor-4-cyanophenylether, 2-Bromethyl-3,5-dichlorphenylether, 2-Bromethyl-4-benzylphenylether, 2-Bromethyl-4-acetamidophenylether, 3-Brompropyl-phenylether, 3-Brompropyl-4-tert.-butylphenylether, 3-Brompropyl-2,6-dimethylphenylether oder 3-Brompropyl-2,6-dibrom-4-thiocyanatophenylether.

2,6-Dimethylmorpholino-carbonsäureester der Formel IV sind z.B. 2,6-Dimethylmorpholino-essigsäure- C_1 - C_{20} -alkylester, -essigsäure-phenylester, -thiol-essigsäure-phenylester, -essigsäure-4-chlorphenylester, -essigsäure-4-nitrophenylester, -essigsäure-3,4-dichlorphenylester, -essigsäure-2,6-dibrom-4-cyanophenylester, -essigsäure-benzylester, essigsäure-2,6-dichlorbenzylester, -2-propionsäure-methylester, -2-buttersäuremethylester oder -acetat, wenn R^3 nicht vorhanden ist.

2,6-Dimethylmorpholino-alkyl-phenylether der Formel IV sind z.B. 2-(2,6-dimethylmorpholino)-ethyl-phenylether, -4-cyanophenylether, - β -tert.-butylphenylether, -4-nitrophenylether, -3,4-dichlorphenylether, -2,6-dichlor-4-cyanophenylether, 3-(2,6-dimethylmorpholino)-propyl-phenylether, - β -tert.-butylphenylether, -3,5-dichlorphenylether, -2,6-dimethylphenylether oder -2,6-dibrom-4-thiocyanato-phenylether.

Alkylhalogenide der Formel V sind beispielsweise n-Decylchlorid, n-Dodecylchlorid, n-Tridecylchlorid, iso-Tridecylchlorid, 1,5,9-Trimethyldecylchlorid. Pentadecylbromid oder Didecylbromid.

Die Ausgangsverbindungen zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen sind an sich bekannt oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden.

Die Umsetzung zu den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I werden gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels bei einer Temperatur im Bereich zwischen 10 und 180 °C, vorzugsweise zwischen 30 und 150 °C, durchgeführt. Die Ausgangsstoffe der Formel II bzw. der Formel IV werden in stöchiometrischen Mengen mit einer Verbindung der Formel III bzw. der Formel V oder bevorzugt mit einem Überschuß von 10 bis 100 % an einer Verbindung der Formel III bzw. der Formel V über die stöchiometrische Menge hinaus, bezogen auf die Ausgangsstoffe der Formel II bzw. der Formel IV, umgesetzt.

Als bevorzugte Lösungs- oder Verdünnungsmittel können beispielsweise aliphatische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie n-Pentan, Cyclohexan, Benzen, Toluol, Chlorbenzen, Chloroform oder Methylenchlorid; aliphatische Ketone, wie Aceton, Methylethylketon oder Cyclohexanon; Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran oder Dioxan; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanole, Butanole oder Hexanole; Nitrile, wie Acetonitril; Ester, wie Essigsäuremethylester; Amide, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder N-Methyl-pyrrolidon; Dimethylsulfoxid oder Wasser oder Gemische dieser Lösungsmittel verwendet werden.

Die Isolierung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel I aus den Reaktionsmischungen ist nicht unbedingt erforderlich, da sie auch ohne weitere Reinigungsoperation zur Herstellung fungizider Zubereitungen einsetzbar sind.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der allgemeinen Formel I besitzen eine starke Wirksamkeit gegen Mikroorganismen und können dementsprechend zur Bekämpfung von pilzlichen Schaderregern in der Landwirtschaft und im Gartenbau Verwendung finden. Mit den Wirkstoffen können an Pflanzen oder Pflanzenteilen auftretende unerwünschte Pilze bekämpft werden. Die Wirkstoffe der allgemeinen Formel I eignen sich ferner als Beizmittel zur Behandlung von Saatgut und Pflanzenstecklingen zum Schutz vor Pilzinfektionen und können gegen im Erdboden auftretenden phytopathogene Pilze eingesetzt werden. Zusätzlich beeinflussen die Wirkstoffe bei ihrer Anwendung die Wachstumsprozesse von Kulturpflanzen in positiver Weise.

Die Ausgangsverbindungen zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen sind an sich bekannt oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich besonders zur Verhütung und Heilung von Pflanzenkrankheiten, die durch Pilze verursacht werden, wie z.B. *Erysiphe graminis* (Getreidemehltau), *Erysiphe cichoracearum* (Gurkenmehltau), *Erysiphe polygoni* (Bohnenmehltau), *Podosphaera leucotricha* (Apfelmehltau), *Sphaerotheca pannosa* (Rosenmehltau), *Uncinula necator* (Rebenmehltau); Rostkrankheiten, wie solche der Gattungen *Puccinia*, *Uromyces* oder *Hemileia*, insbesondere *Puccinia graminis* (Getreideschwarzrost), *Puccinia coronata* (Haferkronenrost), *Puccinia sorghi* (Maisrost), *Puccinia recondita* (Getreidebraunrost), *Uromyces fabae* (Buschbohnenrost), *Hemileia vastatrix* (Kaffeerost); *Botrytis cinerea* an Reben und Erdbeeren; *Monilia fructigena* an Äpfeln; *Plasmopara viticola* an Reben; *Mycosphaerella musicola* an Bananen; *Corticium salmonicolor* an Hevea; *Ganoderma pseudoferreum* an Hevea; *Exobasidium vexans* an Tee; *Phytophthora infestans* an Kartoffeln und Tomaten; *Alternaria solani* an Tomaten. Ferner sind verschiedene dieser Wirkstoffe auch unterschiedlich wirksam gegen phytopathogene Pilze, wie z.B. *Ustilago avenae* (Flugbrand), *Ophiobolus graminis* (Getreidefußkrankheiten), *Septoria nodorum* (Getreideblatt- und Spelzenbräune), *Venturia inaequalis* (Apfelschorf) sowie weitere pilzliche Krankheitserreger, wie *Rhizoctonia*, *Tilletia*, *Helminthosporium*, *Peronospora*, *Pythium*, *Alternaria*, *Mucor*, *Sclerotinia*, *Fusarium*, *Pseudocercospora* und *Cladosporium*.

Besonders interessant sind die erfindungsgemäßen Wirkstoffe für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzkrankheiten an verschiedenen Kulturpflanzen oder ihren Samen, insbesondere Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Baumwolle, Soja, Kaffee, Bananen, Zuckerrohr, Obst, Zierpflanzen im Gartenbau, Gemüse, wie Gurken, Bohnen oder Kürbisgewächse.

Zusätzlich können die erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit ihren pflanzenwachstumsregulierenden Eigenschaften die Entwicklung von Kulturpflanzen in gewünschter Weise positiv beeinflussen. Die Wirkungen der Verbindungen sind im wesentlichen von dem Zeitpunkt der Anwendung, bezogen auf das Entwicklungsstadium des Samens oder der Pflanzen, von den auf die Pflanzen oder ihre Umgebung ausgebrachten Wirkstoffmengen und von der Art der Applikation abhängig.

Weiterhin erringen die Wirkstoffe auch eine gute Wirksamkeit gegen holzverfärbende und holzzerstörende Pilze, wie z.B. *Pullaria pullulans*, *Aspergillus niger*, *Polystictus versicolor* oder *Chaetomium globosum*.

Ferner zeigen die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der allgemeinen Formel I eine gute Aktivität gegen Schimmelpilze, wie z.B. *Penicillium*-, *Fusarium*- oder *Aspergillus*-Arten, die einen Verlust von hochfeuchtigkeitshaltigen landwirtschaftlichen Produkten oder Verarbeitungsprodukten landwirtschaftlicher Erzeugnisse während der Lagerung oder Zwischenlagerung verursachen. Derartig zu behandelnde Produkte umfassen z.B. Äpfel, Apfelsinen, Mandarinen, Zitronen, Pampelmusen, Erdnüsse, Getreide und Getreideprodukte oder Hülsenfrüchte und -schrot.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe sind neben ihrem breiten fungiziden Wirkungsspektrum auch unterschiedlich gegen phytopathogene Bakterien, wie beispielsweise *Xanthomonas*- oder *Erwinia*-Arten, wirksam.

Einige der Wirkstoffe zeigen auch eine Wirkung gegen humanpathogene Pilze, wie z.B. *Trichophyten*- und *Candida*-Arten.

Ein Teil der Wirkstoffe der allgemeinen Formel I zeichnet sich neben der protektiven Wirkung durch eine systemische Wirkungsentfaltung aus. So werden sie sowohl über die Wurzel als auch über die Blätter aufgenommen und im Pflanzengewebe transportiert oder über das Saatgut den oberirdischen Teilen der Pflanze zugeführt.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe sind ferner geeignet zur Bekämpfung resistenter Stämme pilzlicher Schaderreger, die gegen bekannte fungizide Wirkstoffe, wie z.B. Wirkstoffe aus der Gruppe der Dicarboximid-Fungizide, wie beispielsweise 5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin (Vinclozolin) oder 5-Methyl-5-methoxymethyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-1,3-oxazolidin-2,4-dion (Myclozolin); Wirkstoffe aus der Gruppe der Benzimidazol- oder Thiophanat-Fungizide, wie beispielsweise 1-(*n*-Butylcarbamoyl)-benzimidazol-2-yl-carbaminsäuremethylester (Benomyl), Benzimidazol-2-yl-carbaminsäuremethylester (Carbendazim) oder 1,2-Bis-(3-ethoxy-carbonyl-2-thioureido)-benzen (Thiophanat); Wirkstoffe aus der

0209763

Gruppe der Azol-Fungizide, wie beispielsweise 1-(4-Chlorphenoxoxy-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-butan-2-on (Triadimefon) oder 1-/2'-(2'',4''-Dichlorphenyl)-2'-(propenyl oxy)-ethyl/-1,3-imidazol (Imazalil); Wirkstoffe aus der Gruppe der aromatische Kohlenwasserstoffe enthaltenden Fungizide, wie beispielsweise 2,5-Dichlor-1,4-dimethoxy-benzen (Chloroneb) oder 2,6-Dichlor-4-nitro-anilin (Dicloran); Wirkstoffe aus der Gruppe der Acylalanin-Fungizide, wie beispielsweise DL-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(2'-methoxyacetyl)-alanin-methylester (Metalaxyl) oder DL-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(2-furoyl)-alanin-methylester (Furalaxyd) oder Wirkstoffe aus der Gruppe der Pyrimidin-Fungizide, wie beispielsweise 5-Butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin (Dimethirimol) oder 2-Chlorphenyl-4-chlorphenyl-pyrimidin-5-yl-methanol (Fenarimol), Resistenzerscheinungen zeigen.

Die in der allgemeinen Formel I der erfindungsgemäßen Wirkstoffe aufgeführten Anionen X^- sind für die fungizide Wirkung nicht ausschlaggebend.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Schäume, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, mit Wirkstoff imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut sowie ULV-Kalt- und Warmneben-Formulierungen.

Die Herstellung dieser Formulierungen kann in bekannter Weise erfolgen, z.B. durch Vermischen oder Vermahlen der erfindungsgemäßen Wirkstoffe der allgemeinen Formel I mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, wie Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln.

Als flüssige Lösungsmittel können Aromaten, wie Toluol, Xylen oder Alkylnaphthalene; chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzene, Chlorethylene oder Methylenchlorid; aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Parafine, z.B. Erdölfraktionen; Alkohole, wie Butanole oder Glykole sowie deren Ester und Ether; Ketone, wie Aceton, Methylethylketon,

Methylisobutylketon oder Cyclohexanon; stark polare Lösungsmittel, wie Wasser, Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid verwendet werden. Ebenso können verflüssigte Lösungsmittel, die unter Normalbedingungen gasförmig sind, wie z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe, Propan, Butan, Stickstoff und Kohlendioxid eingesetzt werden.

Als feste Trägerstoffe kommen z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate in Frage. Als feste Trägerstoffe für Granulate können z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteinsmehle, wie Calcit, Marmor, Bims, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen oder organischen Mehlen sowie Granulate aus organischen Materialien, wie Sägemehl, Cellulosepulver, Baumrinden- und Nußschalenmehl, verwendet werden.

Als Emulgiermittel können z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze von Ligninsulfinsäure, Naphthalensulfinsäuren, Phenolsulfinsäuren, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkali- und Erdalkalisalze der Dibutynaphthalensulfinsäure, Laurylethersulfat, Fettalkoholsulfate, fettsaure Alkali- und Erdalkalisalze, Salze sulfatierter Hexadecanole, Heptdecanole oder Octadecanole, Salze von sulfatierten Fettalkoholglykolethern, Kondensationsprodukte von sulfonierte Naphthalen und Naphthalenderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalens bzw. der Naphthalensulfinsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylen-octylphenoletther, Alkylphenol-polyglykolether, Tributylphenylpolyglykolether, Alkylarylpolyether-alkohole, iso-Tridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoletheracetal und Sorbitester, eingesetzt werden.

Als Dispergiermittel kommen beispielsweise Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose in Betracht.

Es können in den Formulierungen Haftmittel, wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische latexförmige Polymere, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol und Polyvinylacetat, verwendet werden.

Als weitere Zusätze können Farbstoffe und Spurennährstoffe in den

Formulierungen der Wirkstoffe enthalten sein.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Massenprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Massenprozent.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen ist dadurch gekennzeichnet, daß man fungizide Mittel mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffen der allgemeinen Formel I auf Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Gegenstände in wirksamer Menge einwirken läßt.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in den Formulierungen oder in den verschiedenen Anwendungsformen mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Bakteriziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Herbiziden, Wachstumsregulatoren, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln vermischt und ausgebracht werden. In vielen Fällen erhält man bei der Mischung mit Fungiziden eine Verbreiterung des fungiziden Wirkungsspektrums. Bei einer Anzahl von Mischungen der erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit bekannten Fungiziden treten auch synergistische Effekte auf, wobei die fungizide Wirksamkeit des Kombinationsproduktes größer ist als die der addierten Wirksamkeit der Einzelkomponenten.

Fungizide, die mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffen kombiniert werden können, ohne dabei die Kombinationsmöglichkeiten einzuschränken, sind beispielsweise:

Schwefel,

Dithiocarbamate und deren Derivate, wie Ferridimethyldithiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat, Manganethylenbisdithiocarbamat, Mangan-Zink-ethylendiamin-bis-dithiocarbamat und Zinkethylenbisdithiocarbamat,

Tetramethylthiuramsulfide,

Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N-ethylen-bis-dithiocarbamat) und N,N'-Polyethylen-bis-(thiocarbamoyl)-disulfid,

Ammóniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat) und N,N'-Propylen-bis-(thiocarbamoyl)-disulfid,

N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid,

N-Trichlormethylthio-phthalimid,

N-(1,1,2,2-Tetrachlorethylthio)-tetrahydropthalimid,
4,6-Dinitro-2-(1-(methylheptyl)-phenylcrotonat,
4,6-Dinitro-2-sec.-butylphenyl-3,3-dimethylacrylat,
4,6-Dinitro-2-sec.-butylphenyl-isopropylcarbonat,
1-(n-Butylcarbamoyl)-benzimidazol-2-yl-carbaminsäuremethylester,
Benzimidazol-2-yl-carbaminsäuremethylester,
2-(Fur-2-yl)-benzimidazol,
2-(Thiazol-4-yl)-benzimidazol,
1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzen,
1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)-benzen,
2,3-Dihydro-6-methyl-5-phenylcarbamoyl-1,4-oxathiin,
2,3-Dihydro-6-methyl-5-phenylcarbamoyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid,
Tetrachlor-isophthalsäuredinitril,
2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon,
2,3-Dicyano-1,4-dithioanthrachinon,
N-Tridecyl-2,6-dimethylmorpholin bzw. dessen Salze,
N-C₁₀-C₁₄-Alkyl-2,5- und/oder 2,6-dimethylmorpholin,
N-Cyclododecyl-2,6-dimethylmorpholin bzw. dessen Salze,
N-(3-p-tert.-Butylphenyl)-2-methyl-propyl/2,6-cis-dimethylmorpholin
bzw. dessen Salze,
N,N'-Bis-(1-Formamido-2,2,2-trichlorethyl)-piperazin,
N-(1-Formamido-2,2,2-trichlorethyl)-3,4-dichloranilin,
N-(1-Formamido-2,2,2-trichlorethyl)-morpholin,
5-Butyl-2-ethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin,
5-Butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin
2,4-Dichlorphenyl-phenyl-pyrimidin-5-yl-methanol,
2-Chlorphenyl-4-chlorphenyl-pyrimidin-5-yl-methanol,
Bis-(4-chlorphenyl)-pyridin-3-yl-methanol,
5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-1,3-oxazolidin-2,4-dion,
5-Methyl-5-methoxymethyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-1,3-oxazolidin-
2,4-dion,
3-(3,5-Dichlorphenyl)-N-isopropyl-2,4-dioxo-imidazolidin-1-carb-
oxamid,
N-(3,5-Dichlorphenyl)-1,2-dimethylcyclopropan-1,2-dicarboximid,

0299763

1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1,2,4-triazol-1-yl)-butan-2-on
1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1,2,4-triazol-1-yl)-butan-2-ol
1-(2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(propenyl)-ethyl)-imidazol
1-(N-Propyl-N-(2,4,6-trichlorphenoxy)-ethyl-carbamoyl)-imidazol
1-(2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-yl-methyl)-1H-1,2,4-triazol
1-(2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-n-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-methyl)-1H-1,2,4-triazol
1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-4,4-dimethyl-pentan-3-on

2,5-Dichlor-1,4-dimethoxy-benzen
2,6-Dichlor-4-nitroanilin
Diphenyl

2-Methyl-benzoesäure-anilid
2-Jod-benzoesäure-anilid
2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid
2,4,5-Trimethyl-furan-3-carbonsäureanilid
N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-furan-3-carbonsäureamid
3-(3-(3,5-Dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyethyl)-glutarimid
N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefelsäure-diamid
DL-N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(2'-methoxyacetyl)-alanin-methylester
DL-N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(2-furoyl)-alanin-methylester
N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-chloracetyl-DL-2-aminobutyrolacton
2,4-Dichlor-6-(2-chloranilino)-s-triazin
0,0-Diethyl-phthalimido-phosphonothioat
5-Amino-1-(bis-(dimethylamino)-phosphinyl)-3-phenyl-1,2,4-triazol
0,0-Diethyl-S-benzyl-thiolphosphorsäureester
2-Thio-1,3-dithio-(4,5-b)-chinoxalin)
4-(2-Chlorphenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazolon
Pyridin-2-thiol-1-oxid
8-Hydroxychinolin bzw. dessen Salze
4-Dimethylaminophenyl-diazo-sulfonsäure-Natriumsalz
5-Nitro-isophthalsäure-di-isopropylester
2-Cyan-N-(ethylaminocarbonyl)-2-(methoxyimino)-acetamid
2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat
Dodecyl-guanidinacetat

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Tauchen, Spritzen, Sprühen, Vernebeln, Injizieren, Verschlämmen, Verstreichen, Stäuben, Streuen, Trockenbeizen, Feuchtbeizen, Naßbeizen, Schlämmbeizen oder Inkrustieren, angewendet werden.

Bei der Behandlung von Pflanzenteilen können die Wirkstoffkonzentrationen in den Anwendungsformen in einem größeren Bereich variiert werden. Sie liegen im allgemeinen zwischen 0,0001 und 1 Massenprozent, vorzugsweise zwischen 0,5 und 0,001 Massenprozent. Die Wirkstoffaufwandmengen sind vom spezifischen Anwendungszweck abhängig und liegen im allgemeinen zwischen 0,1 und 3 kg Wirkstoff pro Hektar.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,001 bis 50 g oder mehr je Kilogramm Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 10 g, benötigt.

Zur Konservierung oder Nacherntebehandlung von landwirtschaftlichen Produkten oder Verarbeitungsprodukten landwirtschaftlicher Erzeugnisse betragen die benötigten Wirkstoffmengen 0,01 bis 100 g je Kilogramm Behandlungsgut, vorzugsweise 0,1 bis 50 g.

Bei der Behandlung des Bodens sind Wirkstoffkonzentrationen von 0,0001 bis 0,1 Massenprozent, vorzugsweise von 0,001 bis 0,05 Massenprozent, am Wirkungsort erforderlich.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung weiter erläutern, ohne sie jedoch einzuschränken und die Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel I belegen.

Ausführungsbeispiele

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Herstellung der erfundungsgemäßen Verbindungen.

Beispiel 1

N-iso-Tridecyl-2,6-dimethylmorpholinio-essigsäuremethylester-chlorid

30 g N-iso-Tridecyl-2,6-dimethylmorpholin und 10,9 g Chloressigsäuremethylester werden unter Zugabe einer katalytischen Menge Natriumjodid in 100 ml Acetonitril 20 Stunden zum Rückfluß erwärmt. Man kühlt ab und destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab. Das Produkt wird mit n-Hexan dirigiert. Nach Einengen im Vakuum erhält man 38 g eines gelbbraunen viskosen Öles (Verbindung Nr. 5) IR-Spektrum (Film: C = O - Absorption 1740 cm^{-1}).

Beispiel 2

N-iso-Tridecyl-2,6-dimethylmorpholinio-essigsäure-3,4-dichlorphenylester-chlorid

30 g N-iso-Tridecyl-2,6-dimethylmorpholin und 24 g Chloressigsäure-3,4-dichlorphenylester werden in 100 ml n-Butanol unter Zugabe einer katalytischen Menge Natriumjodid 16 Stunden zum Rückfluß erwärmt. Man kühlt ab und destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab. Das zurückbleibende Produkt wird in wenig Diethylether gelöst und mit n-Hexan bis zur vollständigen Abscheidung als ölige Phase versetzt. Nach Einengen im Vakuum erhält man 48 g eines dunkelbraunen Harzes (Verbindung Nr. 55)

IR-Spektrum (Film): C = O - Absorption 1740 cm^{-1}

C = C - Absorption (Aromat) 1590 cm^{-1}

Beispiel 3

2-(N-iso-Tridecyl-2,6-dimethylmorpholinio)-propionsäuremethylester-chlorid

20 g 2-(2,6-Dimethylmorpholino)-propionsäuremethylester und 22 g iso-Tridecylchlorid (Gemisch verschiedener C₁₁ - C₁₄-Alkyl-

chloride, das 60 bis 70 % n-Tridecylchlorid enthält) in 100 ml Dimethylformamid werden 10 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Das Produkt wird in wenig Aceton gelöst und mit n-Hexan bis zur vollständigen Abscheidung als ölige Phase versetzt. Beim Einengen im Vakuum erhält man 19 g eines hellbraunen Harzes (Verbindung Nr. 8)
IR-Spektrum (Film): C = O - Absorption 1735 cm^{-1}

Beispiel 4

3-(N-iso-Tridecyl-2,6-dimethylmorpholinio)-propyl-2,6-dimethyl-phenylether-bromid

15 g N-iso-Tridecyl-2,6-dimethylmorpholin und 12,2 g 3-Brompropyl-2,6-dimethylphenylether in 50 ml Acetonitril werden unter Zusatz einer katalytischen Menge Natriumjodid 23 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Man nimmt in wenig Aceton auf und versetzt die Lösung bis zur vollständigen Abscheidung mit n-Hexan. Die ölige Phase wird abgetrennt und im Vakuum von Lösungsmittelresten befreit. Man erhält 21 g eines gelbbraunen viskosen Öles (Verbindung Nr. 107).

Beispiel 5

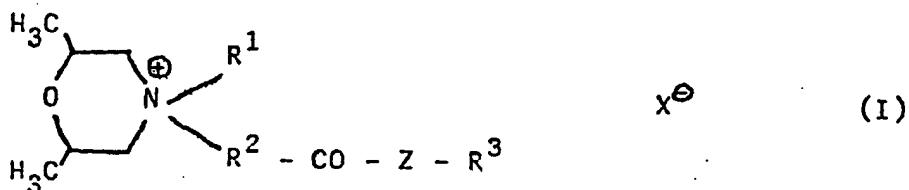
2-(N-iso-Tridecyl-2,6-dimethylmorpholinio)-ethyl-3,4-dichlorphenyl-ether-chlorid

17 g 2(2,6-Dimethylmorpholino)-ethyl-3,4-dichlorphenylether und 11 g iso-Tridecylchlorid (Gemisch verschiedener C₁₁-C₁₄-Alkylhalogenide, das 60 bis 70 % n-Tridecylchlorid enthält) in 50 ml Dimethylformamid werden 10 Stunden zum Rückfluß erwärmt. Man lässt abkühlen und destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der verbleibende Rückstand wird in wenig Aceton gelöst und mit n-Hexan bis zur vollständigen Abscheidung als ölige Phase versetzt.

Das Produkt wird abgetrennt und im Vakuum von Lösungsmittelresten befreit. Man erhält 19 g eines braunen harzartigen Produktes (Verbindung Nr. 106).

0209763

In entsprechender Weise werden die nachfolgend aufgeführten Verbindungen der allgemeinen Formel I hergestellt, die in der Regel gelbe bis braune viskose Öle oder Harze darstellen, in polaren Lösungsmitteln, wie z.B. Alkohole, Aceton, Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, gut löslich sind und durch IR-Spektren charakterisiert werden.

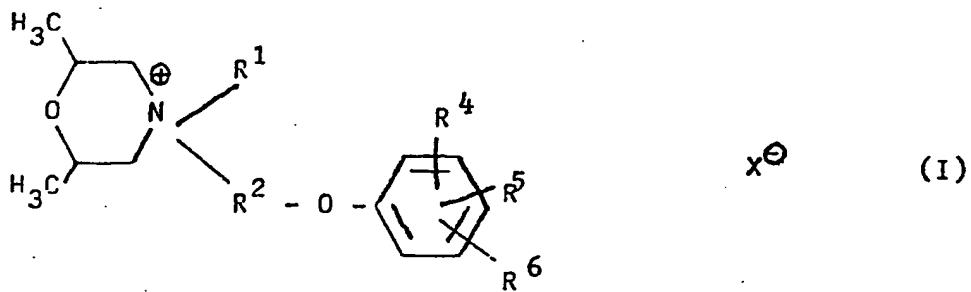


Nr.	R ¹	R ²	Z	R ³	X
1	n-decyl	CH ₂	0	methyl	Cl
2	n-dodecyl	CH ₂	0	methyl	Cl
3	n-tridecyl	CH ₂	0	methyl	Cl
4	1,5,9-trimethyl-decyl	CH ₂	0	methyl	Cl
5	iso-tridecyl	CH ₂	0	methyl	Cl
6	n-pentadecyl	CH ₂	0	methyl	Br
7	n-didecyl	CH ₂	0	methyl	Br
8	iso-tridecyl	CH(CH ₃) ₃	0	methyl	Cl
9	iso-tridecyl	CH(C ₂ H ₅)	0	methyl	Br
10	iso-tridecyl	C(CH ₃) ₂	0	methyl	Br
11	iso-tridecyl	C(C ₂ H ₅) ₂	0	methyl	Br
12	iso-tridecyl	CH(C ₅ H ₁₁)	0	methyl	Br
13	iso-tridecyl	(CH ₂) ₃	0	methyl	Cl
14	iso-tridecyl	CH ₂	0	n-butyl	Cl
15	iso-tridecyl	CH ₂	S	n-butyl	Cl
16	iso-tridecyl	CH ₂	0	2-ethylhexyl	Cl
17	iso-tridecyl	CH ₂	0	n-dodecyl	Cl
18	iso-tridecyl	CH ₂	0	iso-octadecyl	Cl
19	iso-tridecyl	CH ₂	0	4-hydroxybutyl	Cl
20	iso-tridecyl	CH ₂	0	2-ethoxyethyl	Cl
21	iso-tridecyl	CH ₂	0	4-chlorbutyl	Cl
22	iso-tridecyl	CH ₂	0	2,2,2-trichlorethyl	Cl
23	iso-tridecyl	CH ₂	0	2-nitroethyl	Cl

0209768

Nr.	R ¹	R ²	Z	R ³	X
24	iso-tridecyl	CH ₂	O	2-cyanethyl	C1
25	iso-tridecyl	CH ₂	O	cyclopentyl	C1
26	iso-tridecyl	CH ₂	S	cyclohexyl	C1
27	iso-tridecyl	CH ₂	O	2,6-dimethylcyclohexyl	C1
28	iso-tridecyl	CH ₂	O	cyclooctyl	C1
29	iso-tridecyl	CH ₂	O	cyclododecyl	C1
30	iso-tridecyl	CH ₂	O	5-(2-ethylcyclohexyl)-pentyl	C1
31	iso-tridecyl	CH ₂	O	cyclododecylmethyl	C1
32	iso-tridecyl	CH ₂	O	allyl	C1
33	iso-tridecyl	CH ₂	O	crotyl	C1
34	iso-tridecyl	CH ₂	O	propargyl	C1
35	iso-tridecyl	CH ₂	O	phenyl	C1
36	iso-tridecyl	CH ₂	S	phenyl	C1
37	iso-tridecyl	CH ₂	O	1-naphthyl	C1
38	iso-tridecyl	CH ₂	O	4-biphenyl	C1
39	iso-tridecyl	CH ₂	O	2-chlorphenyl	C1
40	iso-tridecyl	CH ₂	O	3-bromphenyl	C1
41	iso-tridecyl	CH ₂	O	4-chlorphenyl	C1
42	iso-tridecyl	CH ₂		4-sek.-butylphenyl	C1
43	iso-tridecyl	CH ₂	O	4-tert.-butylphenyl	C1
44	iso-tridecyl	CH ₂	O	2-methoxyphenyl	C1
45	iso-tridecyl	CH ₂	O	4-methoxyphenyl	C1
46	iso-tridecyl	CH ₂	O	4-propionylphenyl	C1
47	iso-tridecyl	CH ₂	O	4-benzylphenyl	C1
48	iso-tridecyl	CH ₂	O	2-nitrophenyl	C1
49	iso-tridecyl	CH ₂	O	4-nitrophenyl	C1
50	iso-tridecyl	CH ₂	O	4-cyanophenyl	C1
51	iso-tridecyl	CH ₂	O	2,3-dichlorphenyl	C1
52	iso-tridecyl	CH ₂	O	2,4-dichlorphenyl	C1
53	iso-tridecyl	CH ₂	O	2,5-dichlorphenyl	C1
54	iso-tridecyl	CH ₂	O	2,6-dichlorphenyl	C1
55	iso-tridecyl	CH ₂	O	3,4-dichlorphenyl	C1
56	iso-tridecyl	CH ₂	O	3,5-dichlorphenyl	C1

Nr.	R ¹	R ²	Z	R ³	X
57	iso-tridecyl	CH ₂	0	2,6-dimethylphenyl	C1
58	iso-tridecyl	CH ₂	0	3,4-dimethylphenyl	C1
59	iso-tridecyl	CH ₂	0	2,3-dimethoxyphenyl	C1
60	iso-tridecyl	CH ₂	0	2-chlor-4-nitrophenyl	C1
61	iso-tridecyl	CH ₂	0	2,4,6-trichlorphenyl	C1
62	iso-tridecyl	CH ₂	0	2,3,5-trichlorphenyl	C1
63	iso-tridecyl	CH ₂	0	2,3,6-trimethylphenyl	C1
64	iso-tridecyl	CH ₂	0	2,6-dibrom-4-nitrophenyl	C1
65	iso-tridecyl	CH ₂	0	2,6-dibrom-4-cyano-phenyl	C1
66	iso-tridecyl	CH ₂	0	2,4-dichlor-6-methylphenyl	C1
67	iso-tridecyl	CH ₂	0	benzyl	C1
68	iso-tridecyl	CH ₂	S	benzyl	C1
69	iso-tridecyl	CH ₂	0	4-chlorbenzyl	C1
70	iso-tridecyl	CH ₂	0	4-brombenzyl	C1
71	iso-tridecyl	CH ₂	0	4-methylbenzyl	C1
72	iso-tridecyl	CH ₂	0	4-tert.-butylbenzyl	C1
73	iso-tridecyl	CH ₂	0	3-methoxybenzyl	C1
74	iso-tridecyl	CH ₂	0	4-nitrobenzyl	C1
75	iso-tridecyl	CH ₂	0	4-cyanobenzyl	C1
76	iso-tridecyl	CH ₂	0	2,4-dichlorbenzyl	C1
77	iso-tridecyl	CH ₂	0	2,6-dichlorbenzyl	C1
78	iso-tridecyl	CH ₂	0	2,3,4-trichlorbenzyl	C1
79	iso-tridecyl	CH ₂	0	2,3,6-trichlorbenzyl	C1
80	iso-tridecyl	CH ₂	0	3-phenylpropyl	C1
81	iso-tridecyl	CH ₂ -CO-O ⁻			



Nr.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁶	X
82	n-octyl	(CH ₂) ₂	2-Cl	6-Cl	H	Br
83	n-dodecyl	(CH ₂) ₃	4-Cl	H	H	Br
84	n-tridecyl	(CH ₂) ₃	4-Cl	H	H	Br
85	1,5,9-tri-methyldecyl	(CH ₂) ₃	4-Cl	H	H	Br
86	iso-tridecyl	(CH ₂) ₂	H	H	H	Br
87	iso-tridecyl	(CH ₂) ₂	4-Cl	H	H	Cl
88	iso-tridecyl	(CH ₂) ₂	3-F	H	H	Br
89	iso-tridecyl	(CH ₂) ₂	4-tert.-butyl	H	H	Cl
90	iso-tridecyl	(CH ₂) ₃	4-tert.-butyl	H	H	Br
91	iso-tridecyl	(CH ₂) ₂	4-0CH ₃	H	H	Br
92	iso-tridecyl	(CH ₂) ₃	3-CH ₃	H	H	Br
93	iso-tridecyl	(CH ₂) ₂	4-CO-CH ₃	H	H	Br
94	iso-tridecyl	(CH ₂) ₂	3-NH-CO-CH ₃	H	H	Br
95	iso-tridecyl	(CH ₂) ₂	3-CO-OC ₂ H ₅	H	H	Br
96	iso-tridecyl	(CH ₂) ₂	3-CO-N(C ₂ H ₅) ₂	H	H	Br
97	iso-tridecyl	(CH ₂) ₂	4-NO ₂	H	H	Br
98	iso-tridecyl	(CH ₂) ₂	4-CN	H	H	Br
99	iso-tridecyl	(CH ₂) ₂	4-phenyl	H	H	Cl
100	iso-tridecyl	(CH ₂) ₂	4-benzyl	H	H	Cl
101	iso-tridecyl	(CH ₂) ₂	2-Br	4-Br	H	Br
102	iso-tridecyl	(CH ₂) ₂	2-Cl	3-Cl	H	Br
103	iso-tridecyl	(CH ₂) ₃	2-Cl	4-Cl	H	Br
104	iso-tridecyl	(CH ₂) ₃	2-Cl	5-Cl	H	Br

0209763

Nr.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁶	X
105	iso-tridecyl	(CH ₂) ₂	2-Cl	6-Cl	H	Br
106	iso-tridecyl	(CH ₂) ₂	3-Cl	4-Cl	H	Br
107	iso-tridecyl	(CH ₂) ₃	2-CH ₃	6-CH ₃	H	Br
108	iso-tridecyl	(CH ₂) ₂	3-CH ₃	4-CH ₃	H	Br
109	iso-tridecyl	(CH ₂) ₂	3-Cl	5-Cl	H	Br
110	iso-tridecyl	(CH ₂) ₂	2-Cl	4-NO ₂	H	Br
111	iso-tridecyl	(CH ₂) ₂	2-Cl	4-Cl	6-Cl	Br
112	iso-tridecyl	(CH ₂) ₂	2-CH ₃	4-CH ₃	6-CH ₃	Br
113	iso-tridecyl	(CH ₂) ₂	2-CH ₃	4-Cl	6-CH ₃	Br
114	iso-tridecyl	(CH ₂) ₄	2-CH ₃	4-Cl	6-CH ₃	Br
115	iso-tridecyl	(CH ₂) ₂	2-Cl	4-CN	6-Cl	Br
116	iso-tridecyl	(CH ₂) ₂	2-Cl	4-NO ₂	6-Cl	Br
117	iso-tridecyl	(CH ₂) ₃	2-Br	4-SCN	6-Br	Br
118	n-C ₁₅ H ₃₁	(CH ₂) ₂	4-Cl	H	H	Br
119	n-C ₂₀ H ₄₁	(CH ₂) ₂	4-Cl	H	H	Br

Verb. Nr. IR-Spektren von erfindungsgemäßen Verbindungen (Film)
 cm⁻¹

5	2945, 2915, 2860, 1740, 1445, 1390, 1360, 1310, 1195, 1165, 1130, 1100, 1020, 860
8	2955, 2930...2910, 2870, 2680, 2610, 2505, 1735, 1455, 1370, 1325, 1170, 1125, 1080, 1040, 870, 830
14	2970, 2940, 2880, 2450, 1750, 1470, 1385, 1215, 1150, 1120, 1065, 1030, 880
16	2950, 2920, 2865, 1735, 1450, 1365, 1200, 1160, 1070, 1070, 1025, 860
24	2970, 2940, 2885, 2260, 1755, 1470, 1390, 1220, 1180, 890, 850
35	2950, 2925, 2865, 1735, 1595, 1585, 1490, 1460, 1370, 1260, 1215, 870
41	2960, 2930, 2875, 1750, 1605, 1595, 1465, 1440, 1385, 1270, 1225, 1095, 1030, 875, 835
49	2960, 2930, 2870, 1745, 1610, 1595, 1510, 1500, 1460, 1380, 1335, 1290, 1230, 1165, 1110, 850, 750, 690, 630
55	2950, 2920, 2865, 1740, 1590, 1565, 1470, 1425, 1375, 1320, 1280, 1210, 1115, 1080, 1015, 900, 850, 810
65	2950, 2920, 2860, 2220, 1735, 1590, 1575, 1560, 1530, 1460, 1370, 1285, 1230, 1190, 1125, 1080, 870

0209763

Verb.-Nr.	IR-Spektren von erfundungsgemäßen Verbindungen (Film) [cm ⁻¹]
82	2945, 2920, 2850, 2615, 1555, 1440, 1365, 1320, 1235, 1190, 1170, 1100, 1040, 1030, 980, 890, 865, 825
86	2950, 2925, 2870, 2600, 2410, 1595, 1495, 1460, 1380, 1330, 1240, 1175, 1150, 1130, 1080, 1010, 920, 895, 875, 835
87	3020, 2960, 2870, 2600, 2470, 1590, 1495, 1465, 1380, 1215, 1180, 1155, 1135, 1085, 1005, 925, 875, 825
90	2950, 2920, 2860, 2670, 2600, 2485, 1605, 1460, 1365, 1330, 1290, 1245, 1175, 1145, 1130, 1110, 1080, 1050, 1020, 875, 825
98	2945, 2930, 2870, 2610, 2225, 1510, 1460, 1380, 1300, 1255, 1170, 1115, 1085, 1050, 1010, 875, 840
105	2960, 2930, 2870, 2610, 1565, 1450, 1375, 1325, 1245, 1175, 1140, 1065, 1045, 990, 905, 870
106	2950, 2920, 2870, 2690, 2680, 2620, 2480, 1590, 1570, 1470, 1365, 1330, 1280, 1225, 1175, 1120, 1085, 1060, 1015, 955, 870, 860, 835, 800
107	2960, 2925, 2870, 2680, 2610, 2490, 1585, 1470, 1380, 1325, 1260, 1195, 1175, 1130, 1085, 1050, 870, 830
113	2955, 2920, 2865, 2680, 2610, 2490, 2225, 1525, 1455, 1375, 1325, 1255, 1175, 1130, 1080, 1020, 870, 830

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel I können beispielsweise in Form folgender Zubereitungen zur Anwendung kommen:

I. Beispiel

Lösungskonzentrate: Man vermischt 80 Gewichtsteile der Verbindung 5 mit 20 Gewichtsteilen N-Methyl-2-pyrrolidon. Es wird eine Lösung erhalten, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist.

II. Beispiel

Emulgierbare Konzentrate: 25 Gewichtsteile der Verbindung 55 werden mit 2,5 Gewichtsteilen epoxydierten Pflanzenöles, 10 Gewichtsteilen eines Alkylarylsulfonat/Fettalkoholpolyglykolether-Gemisches, 5 Gewichtsteilen Dimethylformamid und 57,5 Gewichtsteilen Xylen vermischt. Aus diesem Konzentrat können durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden.

III. Beispiel

Spritzpulver: 40 Gewichtsteile der Verbindung 65 werden mit 5 Gewichtsteilen des Natrium-Salzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfitablauge, 1 Gewichtsteil Natrium-Salz der Di-iso-butylnaphthalen-sulfonsäure und 54 Gewichtsteilen Kieselsäuregel gut vermischt und in einer entsprechenden Mühle vermahlen. Man erhält ein Spritzpulver, das mit Wasser zu Suspensionen jeder gewünschten Konzentration verdünnt werden kann.

IV. Beispiel

Stäubemittel: 5 Gewichtsteile der Verbindung 55 werden mit 95 Gewichtsteilen feinteiligen Kaolin innig vermischt und vermahlen. Die Stäubemittel können in dieser Form zur Anwendung verstäubt werden.

V. Beispiel

Granulate: 5 Gewichtsteile der Verbindung 57 werden mit 0,25 Gewichtsteile Epichlorhydrin vermischt und mit 6 Gewichtsteilen Aceton gelöst. Danach werden 3,5 Gewichtsteile Polyethylenglykol und 0,25 Gewichtsteile Cetylpolyglykolether zugesetzt. Die so erhaltene Lösung wird auf Kaolin aufgesprührt. Anschließend wird das Aceton in Vakuum verdampft. Es wird ein Mikrogranulat erhalten, das in dieser Form zur Anwendung kommen kann.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung weiter erläutern, ohne sie jedoch einzuschränken, und die Wirkung der Verbindungen der allgemeinen Formel I belegen:

Beispiel A

Myzelwachstums-Test

Die fungizide Wirkung der Mittel gegenüber den Testpilzen wird in herkömmlicher Weise als Hemmung des radialen Myzelwachstums auf Malzagar-Nährboden (2 % Malz) in Petrischalen von 9 cm Durchmesser bei einer Inkubationstemperatur von 25 °C bestimmt. Die Wirkstoffe werden dazu in Dimethylformamid gelöst, mit Wasser verdünnt und so dem flüssigen Ager zugemischt, daß die gewünschte Wirkstoffkonzentration im Nährmedium erreicht wird. Der DMF-Gehalt übersteigt dabei 0,5 Volumenprozent nicht. Nach dem Erkalten werden die Platten beimpft. Die Auswertung erfolgt je nach Wachstumsgeschwindigkeit der Pilze, wenn die Kontrollen ohne Wirkstoffzusatz zu 70 bis 90 % des Schalendurchmessers durchwachsen sind. Es wird die prozentuale Wachstums-
hemmung der Wirkstoffe berechnet (Tabelle A).

Tabelle A: Wachstumshemmung von Pilzen im Myzelwachstums-Test

Verbindung Nr.	Wirkstoff-10 µg/ml konz.	Wachstumshemmung in Prozent	
		Botrytis cinerea	Phytophthora cactorum
Oxycarboxin (bekannt)		20	50
5		88	85
8		91	48
9		92	51
14		89	100
16		79	100
24		91	
35		78	67
41		86	100
49		84	60
55		97	100

0209763

Fortsetzung Tabelle A

Verbindung Nr.	Wirkstoff- konz.	Wachstumshemmung in Prozent	
		Botrytis cinerea	Phytophthora cactorum
		10 µg/ml	50 µg/ml
57		94	100
64		92	100
65		95	100
81		78	
82		22	
86		90	
87		87	
90		85	
98		86	
105		83	100
			81
106		88	
107		80	
125		92	100

Gerstenmehltau-Test (Erysiphe graminis/Gerste)

C209763

In Röhrchen mit Sand werden Gerstenpflanzen der Sorte "Asiacus" im Einblattstadium taufeucht mit Wirkstoffzubereitungen besprüht, die aus 1 Gewichtsteil Wirkstoff, 100 Gewichtsteilen Dimethylformamid und 0,25 Gewichtsteilen Alkylarylpolyglykolether hergestellt und mit Wasser auf die gewünschte Wirkstoffkonzentration verdünnt werden. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit Konidien des Gerstenmehltaus (Erysiphe graminis var. hordei) bestäubt. Anschließend werden die Versuchspflanzen für einen Zeitraum von 2 bis 3 Stunden bei 90 bis 100 % relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine und danach bei Temperaturen zwischen 20 und 22 °C und 75 bis 80 % rel. Luftfeuchtigkeit im Gewächshaus aufgestellt. Nach 7 Tagen wird der Mehltaubefall der Gerstenpflanzen bestimmt. Die nach STEPHAN (Arch. Phytopath., Pfl.-schutz 14 (1978), 163-175) erhaltenen Boniturwerte werden in den Befallsgrad nach KRÜGER (Nachr.-Bl. Pflanzenschutz DDR 1981, 145-147) umgerechnet. Daraus ergibt sich der Wirkungsgrad nach ABBOTT entsprechend

$$WG \text{ (in \%)} = \frac{\text{Befallsgrad (Kontrolle)} - \text{Befallsgrad (Variante)}}{\text{Befallsgrad (Kontrolle)}} \times 100$$

Die Ergebnisse gehen aus der Tabelle B hervor.

Tabelle B: Wirkung gegen Erysiphe graminis an Gerste
Wirkstoffkonzentration: 10 mg/l

Verbindung Nr.	Wirkungsgrad in Prozent
N-Methyl-N-tridecyl-2,6-dimethyl-morpholin-methosulfat (bekannt aus DE-PS 11 67 588)	82
TriForine (bekannt)	86
5	88
8	82
9	87
14	93
24	97
35	94
55	88
65	90
5	96
24	92
25	93
26	95
34	97

Beispiel C

Weizenmehltau-Test (Erysiphe graminis/Weizen)

In Töpfen angezogene Weizenpflanzen der Sorte "Alcedo" werden im Einblattstadium taufeucht mit Wirkstoffzubereitungen besprüht, die aus 1 Gewichtsteil Wirkstoff, 100 Gewichtsteilen Dimethylformamid und 0,25 Gewichtsteilen Alkylarylpolyglykolether hergestellt und mit Wasser auf die gewünschte Wirkstoffkonzentration verdünnt werden. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit Konidien (Sporen) des Weizenmehltaus (Erysiphe graminis car. tritici) bestäubt. Anschließend werden die Versuchspflanzen für einen Zeitraum von 2 bis 3 Stunden bei 90 bis 100 % relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine und danach bei Temperaturen zwischen 20 und 22 °C und 75 bis 80 % relativer Luftfeuchtigkeit im Gewächshaus aufgestellt.

Nach 5 Tagen wird der Mehltaubefall der Weizenpflanzen bestimmt. Der Wirkungsgrad der Mittel wird nach der in Beispiel B beschriebenen Methode berechnet.

Die Ergebnisse gehen aus Tabelle C hervor.

Tabelle C: Wirkung gegen Erysiphe graminis an Weizen
Wirkstoffkonzentration: 100 mg/l

Verbindung Nr.	Wirkungsgrad in Prozent
N-Methyl-N-tridecyl-2,6-dimethyl-morpholinium-methosulfat (bekannt aus DE-PS 11 67 588)	67
5	88

0209763.

Beispiel D

Cetreiderost-Test (Puccinia recondita/Weizen)

In Töpfen angezogene Weizenpflanzen der Sorte "Alcedo" werden im Zweiblattstadium auf die Höhe von 12 cm zurückgeschnitten. Das Sekundärblatt der Pflanzen wird entfernt. Danach werden die Weizenpflanzen mit Wirkstoffzubereitungen besprüht, die aus 20 Gewichtsteilen Wirkstoff, 10 Gewichtsteilen Polyoxyethylensorbitanmonostearat (Tween 60), 5 Gewichtsteilen Polypropylenglykol, 25 Gewichtsteilen Cyclohexanon und 40 Gewichtsteilen Toluol hergestellt und mit Wasser auf die gewünschte Wirkstoffkonzentration verdünnt werden. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit Sporen des Weizenbraunrostes (Puccinia recondita), die als Aufschwemung in Wasser mit Tween 60-Zusatz appliziert werden, inkuliert. Anschließend werden die Versuchspflanzen für einen Zeitraum von 24 Stunden in einer Wasserdampf-gesättigten Inkubationskabine und danach bei Temperaturen von 20 bis 22 °C und bei 70 bis 80 % relativer Luftfeuchtigkeit im Gewächshaus aufgestellt.

Nach 10 Tagen wird der Rostbefall der Weizenpflanzen ermittelt.

Der Wirkungsgrad der Mittel wird nach der in Beispiel B beschriebenen Methode berechnet.

Die Ergebnisse sind in Tabelle D aufgeführt.

Tabelle D: Wirkung gegen Puccinia recondita an Weizen
Wirkstoffkonzentration: 500 mg/l

Verbindung Nr.	Wirkungsgrad in Prozent
Triforine (bekannt)	85
105	99
107	98
5	95

BAD ORIGINAL

Beispiel_EGurkenmehltau-Test (Mischkultur von *Erysiphe cichoracearum* und *Sphaerotheca fuliginea*/Gurke)

In Töpfen angezogene Gurkenpflanzen der Sorte "Eva" werden im Vierblattstadium mit einer Konidiensuspension einer Mischkultur von *Erysiphe cichoracearum* und *Sphaerotheca fuliginea* inkuliert.

Nach 4 Tagen werden die Pflanzen taufeucht mit Wirkstoffzubereitungen besprüht, die aus 1 Gewichtsteil Wirkstoff, 100 Gewichtsteilen Dimethylformamid und 0,25 Gewichtsteilen Alkylarylpolyglykolether hergestellt und mit Wasser auf die gewünschte Wirkstoffkonzentration verdünnt werden. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen bei einer Temperatur von 20 °C und 70 bis 80 % relativer Luftfeuchtigkeit im Gewächshaus aufgestellt.

Nach 6 bzw. 9 Tagen wird der Mehltaubefall der Gurkenpflanzen bestimmt. Die nach BOLLE (Nachrichtbl. Dt. Pflanzenschutzdienst 16 (1964), 92-94) erhaltenen Boniturwerte werden in den Befallsgrad nach KROGER und daraus in den Wirkungsgrad nach ABBOTT umgerechnet.

Die Ergebnisse gehen aus Tabelle E hervor.

Tabelle E: Wirkung gegen *Erysiphe cichoracearum* und *Sphaerotheca**fuliginea* (Mischkultur) auf Gurken

Wirkstoffkonzentration: 500 mg/l

Verbindung Nr.	Wirkungsgrad in Prozent	
	Tage nach der Mittelapplikation	
	6	9
Tridemorph (bekannt)	100	88
5	100	100

0209763

Beispiel F

Botrytis-Test (Botrytis cinerea/Ackerbohne (Vicia faba)-Blattfieder)

Abgeschnittene Blattfieder von in Töpfen angezogenen Ackerbohnenpflanzen (Vicia faba) der Sorte "Fribo" im Vierblattstadium werden mit Wirkstoffzubereitungen bestrichen, die aus 1 Gewichtsteil Wirkstoff, 100 Gewichtsteilen Dimethylformamid und 0,25 Gewichtsteilen Alkylarylpolyglykolether hergestellt und mit Wasser auf die gewünschte Wirkstoffkonzentration verdünnt werden. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Blätter mit einer Konidiensuspension von Botrytis cinerea inkuliert, die durch Abschwemmen von 12 bis 16 Tage alten Pilzkulturen auf Malzagar-Nährmedium (2 % Malz) gewonnen wird. Die Ackerbohne-Blattfieder werden in einer Inkubationskabine in Schalen bei einer Temperatur von 22 °C und 90 bis 100 % relativer Luftfeuchtigkeit gehalten.

Nach 4 Tagen wird der Botrytis-Befall der Ackerbohne-Blattfieder bestimmt. Der auf die gesamte Blattfläche bezogene prozentuale Befall wird in den Wirkungsgrad der Mittel nach ABBOTT umgerechnet. Die Ergebnisse gehen aus Tabelle F hervor.

Tabelle F: Wirkung gegen Botrytis cinerea auf Ackerbohne (Vicia faba)-Blattfieder
Wirkstoffkonzentration: 100 mg/l

Verbindung Nr.	Wirkungsgrad in Prozent
Tridemorph (bekannt)	42
5	45
14	68
55	48
105	62
106	47
107	51

Beispiel G

Phytophthora-Test (Phytophthora infestans/Tomate)

In Töpfen angezogene Tomatenpflanzen der Sorte "Tamina" werden im Dreiblattstadium taufeucht mit Wirkstoffzubereitungen besprüht, die aus 1 Gewichtsteil Wirkstoff, 100 Gewichtsteilen Dimethylformamid und 0,25 Gewichtsteilen Alkylarylpolyglykolether hergestellt und mit Wasser auf die gewünschte Wirkstoffkonzentration verdünnt werden. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Tomatenpflanzen mit einer wäBrigen Zoosporensuspension von Phytophthora infestans inokuliert. Anschließend werden die Versuchspflanzen in einer Inkubationskammer bei Temperaturen zwischen 18 und 20 °C und 95 bis 100 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt.

Nach 5 Tagen wird der Phytophthora-Befall der Tomatenpflanzen bestimmt. Die erhaltenen Boniturwerte werden in den Befallsgrad und den Wirkungsgrad der Mittel, wie im Beispiel B beschrieben, umgerechnet.

Die Ergebnisse sind in Tabelle G aufgeführt.

Tabelle G: Wirkung gegen Phytophthora infestans auf Tomaten

Verbindung Nr.	Wirkstoffkonzentration in mg/l	Wirkungsgrad in Prozent
Zineb (bekannt)	100	57
	200	61
105	100	66
	200	79

Beispiel H

Pflanzenwachstumsregulations-Test

Gurkenpflanzen der Sorte "Eva" werden in Töpfen in Humuserde, welche ausreichend mit Nährstoffen versorgt ist, bis zu einer Wuchshöhe von 9 cm im Gewächshaus herangezogen. Pro Versuchsvariante werden 10 Pflanzen verwendet. Die Gurkenpflanzen werden mit Wirkstoffzubereitungen besprüht, die aus 1 Gewichtsteil Wirkstoff, 100 Gewichtsteilen Dimethylformamid und 0,25 Gewichtsteilen Alkylaryl-polyglykolether hergestellt und mit Wasser auf die gewünschte Wirkstoffkonzentration verdünnt werden.

Nach einer Wachstumszeit von 14 Tagen nach der Mittelapplikation werden an den behandelten Pflanzen und den unbehandelten Kontrollpflanzen Längenmessungen vorgenommen.

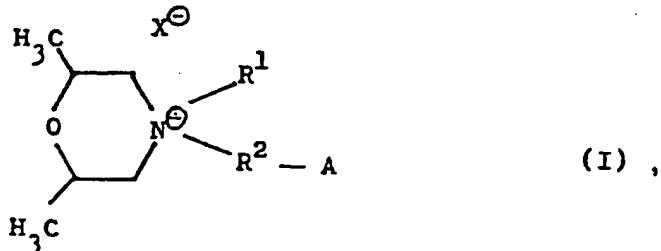
Die Ergebnisse gehen aus Tabelle H hervor.

Tabelle H: Wirkung auf das Längenwachstum von Gurkenpflanzen bei Blattbehandlung
Wirkstoffkonzentration: 1000 mg/l

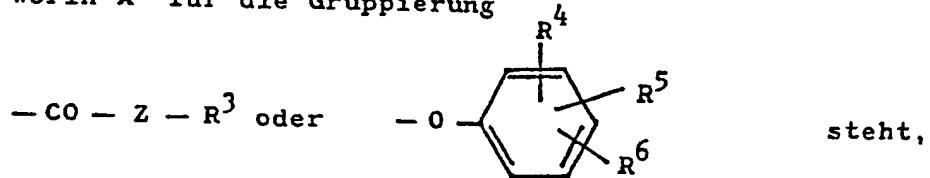
Verbindung Nr.	Pflanzenhöhe	
	in cm	relativ
Unbehandelte Kontrolle	23	100
5	15,6	68
105	15	65

Patentansprüche

1. N-Alkyl-2,6-dimethylmorpholinio-carbonsäureester- und N-Alkyl-2,6-dimethylmorpholinio-alkylphenylether-Salz der allgemeinen Formel I,



worin A für die Gruppierung



in der

R^1 geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 6 bis 20 C-Atomen,
 R^2 geradkettiges oder verzweigtes Alkylen mit 1 bis 6 C-Atomen,
 R^3 geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 20 C-Atomen,
 ein durch Halogen, Hydroxy, Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen,
 Dialkylamino mit 2 bis 16 C-Atomen, Nitro und/oder Cyano substituiertes geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen,
 ein gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkenyl mit 2 bis 6 C-Atomen,
 Alkinyl mit 3 bis 6 C-Atomen,
 Cycloalkyl mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei der Cycloalkylrest gegebenenfalls durch ein oder mehrere Alkylreste mit 1 bis 7 C-Atomen substituierte sein kann,

Cycloalkylalkyl mit 4 bis 10 C-Atomen, Aryl, welches einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen, Aryl-nieder-alkyl mit 7 bis 12 C-Atomen, Acyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Halogen, Aryl, Nitro und/oder Cyano substituiert sein kann, Aryl-nieder-alkyl mit 7 bis 12 C-Atomen, welches einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen, Halogen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Nitro und/oder Cyano substituiert sein kann,

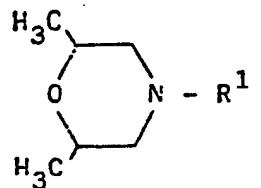
R^4 , R^5 und R^6 unabhängig voneinander gleich oder verschieden Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen, Acyl mit 1 bis 4 C-Atomen Halogen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Cycloalkyl mit 3 bis 7 C-Atomen, Aryl-nieder-alkyl mit 7 bis 12 C-Atomen, Aryl, Nitro, Cyano, Thiocyanato, $NHCOR'$, $COOR'$ und/oder $CONR'R''$, wobei R' und R'' unabhängig voneinander für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, Aryl oder Aryl-nieder-alkyl mit 7 bis 12 C-Atomen steht,

Z Sauerstoff oder Schwefel und X^- das Anion einer nicht phytotoxischen Säure bedeuten, oder R^3 und X^- nicht vorhanden sind.

2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß $R^2 CH_2$ oder $CH(CH_3)_3$, $R^3 C_1-C_{14}$ -Alkyl und Z Sauerstoff bedeuten.
3. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß $R^2 CH_2$, R^3 Halogenphenyl und Z Sauerstoff bedeuten.
4. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß $R^2 CH_2$, R^3 Alkylphenyl mit 7 bis 12 C-Atomen und Z Sauerstoff bedeuten.

5. Verfahren zur Herstellung von
 N-Alkyl-2,6-dimethylmorpholinio-carbonsäureester- und
 N-Alkyl-2,6-dimethylmorpholinio-alkyl-phenylether-Salzen der
 allgemeinen Formel I, dadurch gekennzeichnet, daß man

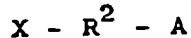
a) ein N-Alkyl-2,6-dimethylmorpholin der Formel II,



(II)

worin R¹ die in der allgemeinen Formel I angegebene Bedeutung be-
 sitzt,

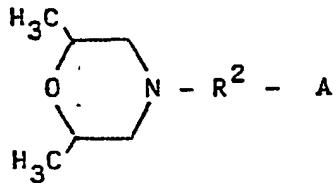
mit einer Verbindung der Formel III,



(III)

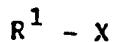
worin R² und A die in der allgemeinen Formel I angegebene
 Bedeutung besitzen und X für Halogen steht,
 umsetzt oder

b) einen 2,6-Dimethylmorpholino-carbonsäureester oder
 2,6-Dimethylmorpholino-alkyl-phenylether der Formel IV,



(IV)

worin R² und A die in der allgemeinen Formel I angegebene Be-
 deutung besitzen, mit einer Verbindung der Formel V,



(V)

worin R¹ die in der allgemeinen Formel I angegebene Bedeutung be-
 sitzt und X für Halogen steht,
 umsetzt.

6. Fungizide Mittel mit zusätzlicher pflanzenwachstumsregulierender Wirkung enthaltend mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1.
7. Fungizide Mittel mit zusätzlicher pflanzenwachstumsregulierender Wirkung enthaltend mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1 in Mischung mit inerten Zusatzstoffen.
8. Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1 auf Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Gegenstände einwirken läßt.
9. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Pilzen und/oder zur Regulierung des Pflanzenwachstums.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl 4)
X	EP-A-0 017 209 (BASF AG) * Ansprüche 1-6; Seite 19, Verbindung 47; Seite 21, Verbindung 64 *	1,5-7, 9	C 07 D 265/30 A 01 N 43/84
A	EP-A-0 074 005 (BASF AG) * Ansprüche; Seite 3, Zeile 19 - Seite 4, Zeile 22 *	1,5-8	
A	EP-A-0 142 799 (BASF AG) * Ansprüche 1-4, 6 *	1,6-8	
A	DE-A-2 915 250 (BASF AG) * Ansprüche 1-3; Seite 11, Formelschema *	1,5,6	
D, A	DD-A- 201 371 (F. FRANKE et al.) * Ansprüche; Tabelle 1 *	1,6,7	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl 4) A 01 N 43/84 C 07 C 85/04 C 07 D 265/00 C 07 D 295/00
D, A	DE-B-1 167 588 (BASF AG) * gesamtes Dokument *	1,6	
A	DE-B-2 036 896 (MURPHY CHEMICAL LTD.) * Ansprüche 1, 7 *	1,9	
	---	-/-	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 30-09-1986	Prüfer HASS C V F
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			
E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			



Seite 2

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A	<p>GB-A-1 102 011 (RICHARDSON-MERRELL S.P.A.) * Anspruch 1; Tabelle B, Seite 5, Verbindungen FC 421, FC 448, Seite 6, Verbindung FC 440 *</p> <p>-----</p>	1	
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl. 4)			
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.</p> <p>Recherchenort BERLIN</p> <p>Abschlußdatum der Recherche 30-09-1986</p> <p>HASS C V ^{Prüfer}</p>			
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			